

Ф И З И К А

УДК 548.31, 535.37

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ НЕКОТОРЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ¹А. Г. Аванесов², В. А. Исаев³, Н. Л. Сергиенко⁴, В. Н. Серчужкин⁵

LUMINESCENCE AND STRUCTURAL FEATURES OF SOME INORGANIC COMPOUNDS

Avanesov A. G., Isaev V. A., Sergienko N. L., Serezhkin V. N.

Spectrum-luminescent characteristics $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{AlF}_5$, $\text{LiSr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{AlF}_6$, $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{F}_3$ and $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$ have been synthesized and investigated. Features of the Pr neighbouring atoms have been analyzed with the application of the Voronoy-Dirichlet polyhedrons and a method of crossing spheres. The structural parameter, i.e. Δx -dispersion of distances to the nearest neighbors from Pr^{3+} , has been introduced additionally, and its essential effect on luminescent properties has been shown. It has been established that for $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{AlF}_5$, $\text{LiSr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{AlF}_6$, $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{F}_3$ and $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$ with $\Delta x > 0$ cascade issue of photons is possible.

Люминесцентные свойства иона Pr^{3+} в значительной мере зависят от матрицы, в которую этот ион введен в качестве активатора. В соединениях с сильным для Pr^{3+} кристаллическим полем регистрируется широкая полоса люминесценции, за которую ответственны переходы $5d \rightarrow 4f$ [1]. Однако имеются соединения, в которых регистрируются только люминесцентные линии, соответствующие излучательным переходам с ^3P -терма $4f$ -конфигурации Pr^{3+} . В соединениях со слабым кристаллическим полем возможна ситуация, при котором верхний возбужденный $4f$ -уровень ($^1\text{S}_0$) расположен энергетически ниже смешанной $4f5d$ -конфигурации. В этом случае возможна регистрация каскадной эмиссии фотонов, т.е. последовательного излучения двух фотонов ионом Pr^{3+} [2]. К настоящему времени методика поиска таких соединений отсутствует. В связи с этим особое значение приобретают исследования, направ-

ленные на изучение свойств широкого круга неорганических материалов.

В настоящей работе представлены синтез и результаты исследований кристаллических оксидов и фторидов, активированных ионами Pr^{3+} . Данные о соединениях приведены в табл. 1.

Исследуемые люминофоры $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{AlF}_5$, $\text{LiSr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{AlF}_6$, $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{F}_3$ были получены методом твердофазного синтеза. Реактивы, участвующие в формировании матриц люминофоров, имели квалификацию ОСЧ (особо чистые) или ХЧ (химически чистые). Однофазность поликристаллических образцов контролировалась методом рентгенофазового анализа. Люминесценция возбуждалась рентгеновским излучением и регистрировалась в диапазоне 200–750 нм.

Соединение $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$ (рис. 1) имеет спектр, состоящий из узких линий. Коротковолновая полоса 403 нм соответству-

¹Работа выполнена при поддержке администрации РФФИ р2003юг (03-01-96658).

²Аванесов Андраник Григорьевич, д-р физ.-мат. наук, заведующий кафедрой экспериментальной физики Кубанского государственного университета.

³Исаев Владислав Андреевич, канд. хим. наук, доцент кафедры экспериментальной физики Кубанского государственного университета.

⁴Сергиенко Наталья Леонидовна, аспирант кафедры экспериментальной физики Кубанского государственного университета.

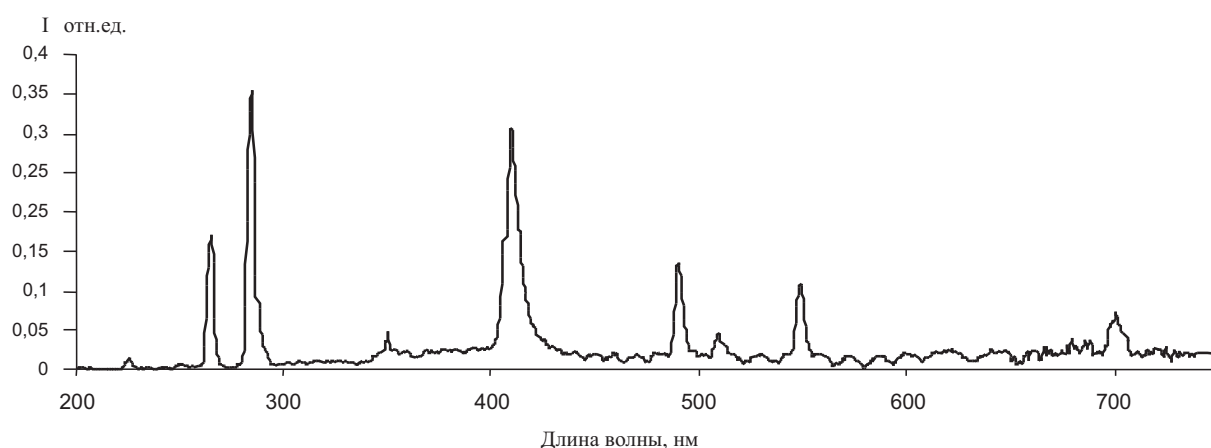
⁵Серчужкин Виктор Николаевич, д-р хим. наук, заведующий кафедрой неорганической химии Самарского государственного университета.

Т а б л и ц а 1

Характеристики изучаемых соединений

№	Соединение	Пространственная группа	Параметры ячейки, Å	Z	Плотность, г/см ³
1	Sr _{1-x} Pr _x Al ₁₂ O ₁₉ x=0,01	P6 ₃ /mmc	a=5,585 c=22,07	2	3,985
2	Sr _{1-x} Pr _x AlF ₅ x=0,01	I4	a=14,10 c=7,17	2	3,906
3	LiSr _{1-x} Pr _x AlF ₆ x=0,01	P31c	a=5,071 c=10,189	2	3,915
4	La _{1-x} Pr _x F ₃ x=0,01	P6 ₃ /mmc	a=7,188 c=7,3594	2	3,985

Примечание: Z — число формульных единиц.

Рис. 1. Спектр люминесценции Sr_{1-x}Pr_xAl₁₂O₁₉

ет первой ступени каскадной эмиссии фотонов ($^1S_0 \rightarrow ^1I_6$ переходы), а длинноволновая полоса 488 нм — второй ступени каскада ($^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ переходы). Спектр люминесценции содержит линии (кроме отмеченных выше), соответствующие переходам с верхнего возбужденного 1S_0 уровня Pr³⁺ на более низкие уровни: 3F_4 (257 нм), 1G_4 (276 нм) и 1D_2 (341 нм).

На рис. 2 представлен спектр люминесценции Sr_{1-x}Pr_xAlF₅. Наиболее интенсивные линии 401 и 477 нм принадлежат первой ($^1S_0 \rightarrow ^1I_6$) и второй ($^3P_0 \rightarrow ^3H_4$) ступеням каскадной эмиссии фотонов.

Кристалл LiSrAlF₆ : Ce³⁺ хорошо изучен, поскольку он используется в лазерной технике [3]. Спектральные характеристики LiSrAlF₆ : Ce³⁺, в которых наблюдаются полосы люминесценции, позволяют рассмотреть LiSrAlF₆ : Pr³⁺ как перспективный люминофор для каскадной эмиссии фотонов. Каскадная люминесценция уверенно регистрировалась в LiSrAlF₆ : Pr³⁺ (рис. 3). Линии

403 и 487 нм принадлежат $^1S_0 \rightarrow ^1I_6$ и $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ -переходам соответственно. В УФ области спектра присутствуют также слабые линии, за которые ответственны переходы с 1S_0 -уровня на 3F_4 (248 нм), 1G_4 (268 нм), и 1D_2 (330 нм)-уровни. Длинноволновые линии (вблизи 600 нм) принадлежат переходам с 3P_0 -уровня на уровни 3F -терма.

Полученный в результате исследования спектр люминесценции LaF₃ : Pr³⁺ (рис. 4) совпадает с приведенными в [4] данными. Линия 398 нм соответствует первой ступени каскадной эмиссии фотонов ($^1S_0 \rightarrow ^1I_6$), и две интенсивные линии 478,6 и 484,5 нм, принадлежащие переходам $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ — второй ступени каскадной эмиссии фотонов.

При активации соединений Sr_{1-x}Pr_xAlF₅, Sr_{1-x}Pr_xAl₁₂O₁₉, LiSr_{1-x}Pr_xAlF₆, La_{1-x}Pr_xF₃ празеодимом происходит замещение атомов Sr и La трехвалентными ионами Pr³⁺. С целью изучения структурных особенностей окружения празеодима были рассмотрены неактивированные соединения.

Т а б л и ц а 2

Характеристика окружения атомов по методу пересекающихся сфер

Цен- траль- ный атом	Полиэдр ВД центрального атома			Объем пересечения (Å ³) двух сфер с радиусами				Тип пересече- ния
	Тип и число атомов окруже- ния	Меж- атомное расстоя- ние r, Å	Телесный угол Ω, %	r _s ×r _s	r _s ×R _{сд}	R _{сд} ×r _s	R _{сд} ×R _{сд}	
Sr (1)	SrAlF ₅ [14130]							
	F(×1)	2,469	13,10	0,0012	2,6868	0	0,8181	Π ₂
		2,547	13,17	0	2,3482	0	0,6360	
		2,613	11,20	0	2,1417	0	0,5272	
		2,628	11,44	0	2,1967	0	0,5478	
		2,641	10,35	0	1,8235	0	0,5478	
		2,696	9,05	0	1,7724	0	0,3550	
		2,746	8,81	0	1,5796	0	0,2724	
		2,901	7,46	0	0,9186	0	0,0540	
		3,129	5,75	0	0,3644	0	0	Π ₁
		3,161	4,28	0	0,2381	0	0	
		3,276	4,66	0	0,1369	0	0	
		3,807 # 3,847 #	0,35 0,40	0 0	0 0	0 0	0 0	Π ₀
Sr (2)	F(×1)	2,474	14,06	0,0008	2,6891	0	0,8155	Π ₂
		2,563	12,17	0	2,3390	0	0,6257	
		2,630	12,42	0	1,8731	0	0,4073	
		2,635	10,17	0	1,9444	0	0,4358	
		2,641	11,59	0	2,0051	0	0,4603	
		2,641	9,31	0	1,3972	0	0,2218	
		2,682	9,25	0	1,8492	0	0,3871	
		2,904	8,90	0	0,9093	0	0,0513	
		2,905	7,24	0	1,1253	0	0,1040	
		3,463	2,50	0	0,0288	0	0	
		3,565	1,71	0	0	0	0	Π ₀
		3,675 #	0,68	0	0	0	0	
Sr	LiSrAlF ₆ [68905]							
	F(×6)	2,421	15,85	0,0077	2,7867	0	0,7384	Π ₂
		3,531 #	0,85	0	0	0	0	Π ₀
La	LaF ₃ [34108]							
	F(×2)	2,353	12,98	0,0112	2,7995	0	0,6684	Π ₃
	F(×3)	2,395	12,34	0,0037	2,7910	0	0,6518	Π ₂
	F(×6)	2,736	6,17	0	1,2343	0	0,0693	Π ₂
Sr	SrAl ₁₂ O ₁₉ [69020]							
	O(×6)	2,746	8,50	0	1,866	0	0,043	Π ₂
	O(×6)	2,787	7,70	0	0,793	0	0,027	Π ₂
	Al(×3)	3,214	0,93	0,003	0,011	0	0	Π ₀

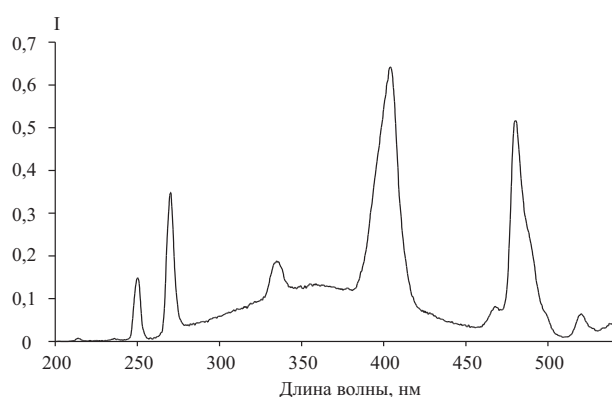
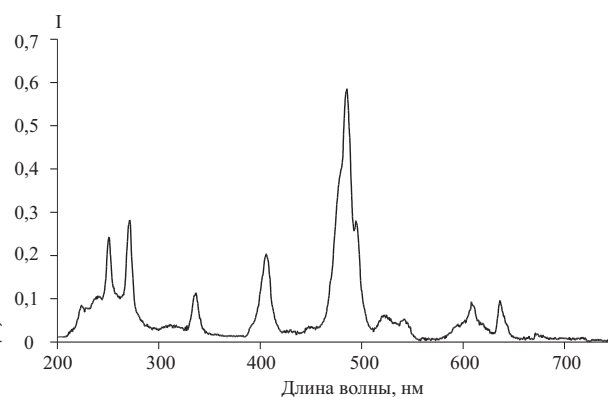
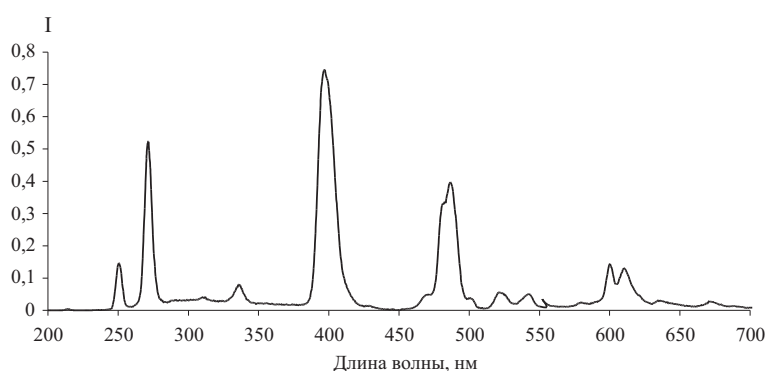
Примечание. Атомы типа # относятся к так называемым непрямым (неосновным) соседям.

Т а б л и ц а 3

Характеристики ПВД атомов Sr и La, в окружении атомов фторов

Соед-е	Атом	КЧ	$V_{\text{ПВД}}, \text{\AA}^3$	$S_{\text{ПВД}}, \text{\AA}^2$	$R_{\text{сд}}, \text{\AA}$	G_3	N_f	$D_a, \text{\AA}$	Δx
SrAlF ₅	Sr ₁	8	15,5	33,98	1,548	0,08131	13	0,146(C ₁)	0,807
	Sr ₂	9	15,5	34,98	1,548	0,08165	12	0,119(C ₁)	1,091
LiSrAlF ₆	Sr	6	14,1	33,97	1,498	0,08275	12	0(C _{3i})	0,001
LaF ₃	La	11	11,9	28,49	1,418	0,07946	11	0(D _{3h})	0,383
SrAl ₁₂ O ₁₉	Sr	12	15,1	32,5	1,532	0,07893	15	0(D _{3h})	0,083

Примечание. $V_{\text{ПВД}}$ — объем полиэдра ВД; $S_{\text{ПВД}}$ — общая площадь поверхности граней; $R_{\text{сд}}$ — радиус сферы, объем которой равен $V_{\text{ПВД}}$; G_3 — степень сферичности ПВД; N_f — общее число граней ПВД; Δx — разброс расстояний до ближайших соседей.

Рис. 2. Спектр люминесценции $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{AlF}_5$ Рис. 3. Спектр люминесценции $\text{LiSr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{AlF}_6$ Рис. 4. Спектр люминесценции $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{F}_3$

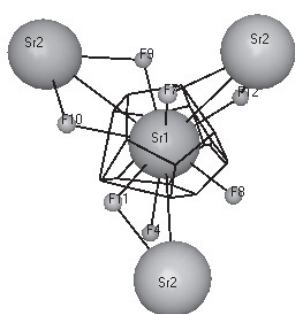
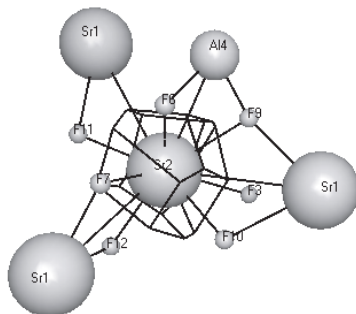
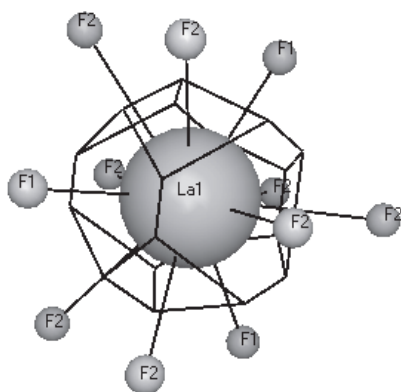
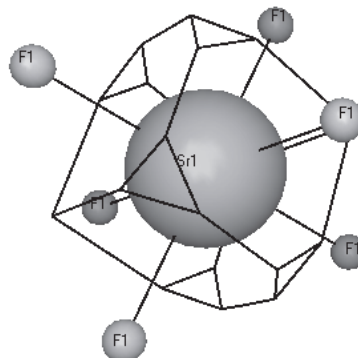
Отбор из баз данных первичной кристаллоструктурной информации [5] о структуре соединений был осуществлен с помощью комплекса структурно-топологических программ TOPOS [6].

Определение координационного числа (КЧ) атомов Sr, La в обсуждаемых соединениях проводили по методу пересекающихся сфер [7], опирающемуся на модель межатомного взаимодействия, в рамках которой каждый атом аппроксимируется двумя сферами с общим центром в ядре атома (табл. 2). Одна из сфер характеризует условно изолированный (химически несвязанный) атом, и ее радиус (r_s) является константой, которая для атомов данного химического сорта в структуре любого соединения равна квазиорбитальному слейтеровскому радиусу. Сфера другого радиуса ($R_{сд}$) характеризует химически связанный атом и совпадает со сферой, объем которой равен объему полиэдра Вороного-Дирихле (ПВД) соответствующего атома в структуре конкретного кристалла. В качестве критерия образования сильной химической связи между двумя атомами в структуре

соединения принято одновременное наличие двух (P_2), трех (P_3) или всех четырех (P_4) возможных попарных пересечений указанных сфер этих атомов, при этом перекрывание только их внешних сфер (P_1) рассматривается как ван-дер-ваальсовое взаимодействие и при определении КЧ не учитывается.

Искажение координационной сферы центральных атомов можно оценить также с помощью безразмерного параметра G_3 , характеризующего степень сферичности ПВД [8]. Имеющиеся данные показывают, что с ростом КЧ атомов происходит закономерное уменьшение величин G_3 их полиэдров ВД (табл. 3), то есть равномерность окружения увеличивается. На рис. 5–7 представлены ПВД центральных атомов.

Исследования показали, что из изученных соединений лучшими спектральными характеристиками для наблюдения каскадной эмиссии обладают $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{AlF}_5$. Анализ особенностей окружения атомов с помощью полиэдров Вороного-Дирихле (ВД) и метода пересекающихся сфер показывает, что по отношению к атомам фто-

Рис. 5. ПВД атомов Sr в структуре SrAlF_5 Рис. 6. ПВД атома Sr в структуре $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ Рис. 7. ПВД атомов Sr и La в структуре LiSrAlF_6 , LaF_3 

ра и кислорода атомы Pr^{3+} проявляют разные координационные числа (6, 8, 9, 11, 12). Увеличение числа граней ПВД и снижения симметрии окружения Pr^{3+} ведет к улучшению характеристик каскадной эмиссии фотонов. Это дает право утверждать, что каскадная эмиссия фотонов не зависит от координационного числа и меняет существующее мнение о том, что наиболее перспективными являются соединения КЭФ с высоким КЧ [9].

Разброс (Δx) расстояний до ближайших соседей влияет на спектр люминесценции Pr^{3+} . В матрицах, обладающих малым $\Delta x \approx 0$, каскадная люминесценция с уровня $^1\text{S}_0$ не наблюдается, в соединениях с $\Delta x > 0$, напротив, присутствует. С увеличением значения Δx , интенсивность люминесценции возрастает.

В результате работы синтезированы кристаллические оксиды и фториды, активированные ионами трехвалентного празеодима, изучены спектрально-люминесцентные свой-

ства и их стереохимические особенности позиций, которые замещаются ионами Pr^{3+} .

Литература

1. Porter J. F., Moos H. W. Observation of the photon cascade emission process under $4f^15d^1$ // Phys. Rev. 1960. V. 152. P. 300–304.
2. Butler K. H. Luminescence of the trivalent lanthanides // Fluorescent Lamp Phosphors. London, 1980. 518 p.
3. Leven G. S., Glynn T. J., Yen W. M. High energetic transitions in Pr^{3+} -doped polycrystalline LiCaAlF_6 and LiSrAlF_6 // J. Lumines. 1984. V. 31–32. P. 245–247.
4. Elias L. R., Heaps Wm. S., Yen W. M. Emission of Pr^{3+} in $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ // Phys. Rev. B. 1973. V. 8. P. 4989–4995.
5. Inorganic crystal structure database. Gmelin-Institut für Anorganische Chemie & FIC Karlsruhe. 1996.
6. Блатов В. А., Шевченко А. П., Серезжкин В. Н. ТОПОС — комплекс программ для анализа топологии кристаллических структур // Журн. структур. химии. 1993. Т. 34. № 5. С. 183.

-
7. *Серджкин В. Н., Михайлов Ю. Н., Буслаев Ю. А.* Метод пересекающихся сфер для определения координационного числа атомов в структуре кристаллов // Журн. неорганической химии. 1997. Т. 42. № 12. С. 2036.
8. *Блатов В. А., Полькин В. А., Серджкин В. Н.* Стереохимические особенности кислородных соединений сурьмы // Кристаллография. 1994. Т. 39. № 3. С. 457.
9. *Родный П. А.* Каскадная эмиссия фотонов в люминофорах // Опт. и спектр. 2000. Т. 89. В. 4. С. 609–616.
-

Статья поступила 24 марта 2005 г.

Кубанский государственный университет

Самарский государственный университет

© Аванесов А. Г., Исаев В. А., Сергиенко Н. Л., Серджкин В. Н., 2005